

Б. Т. Будаи, Б. А. Калинин, Г. И. Лапшин

ПОВЫШЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ

Рассматривается основная причина создания фона в масс-спектрометре — метастабильные ионы, а также программа обработки масс-спектрометрических данных при высоком уровне фона. Моделирование спектра позволяет проанализировать достигнутую чувствительность измерений, указать на недостатки и возможности их устранения.

Ключевые слова: *масс-спектр, метастабильные ионы, статистическая обработка.*

Is considered the main reason for creating the background in the mass spectrometer — metastable ions, as well as processing program of mass spectrometric data with a high background level. Simulation of the spectrum allows us to analyze the achieved sensitivity measurements indicate the shortcomings and their possible solutions.

Keywords: *mass spectrum, metastable ions, statistical processing.*

При обработке масс-спектров базовый предел точности измерения интенсивности задает ионная статистика. Величина стандартного отклонения параметров изолированного пика зависит от числа ионов, обуславливающих пик. Однако во многих случаях основной вклад в вариацию при малых количествах образца, когда становятся значительными статистические эффекты, вносит фон. Причины фона разнообразны и зависят от типа масс-спектрометра, способа ионизации и других причин. В секторном масс-спектрометре с одинарной фокусировкой основной причиной фона являются метастабильные ионы [1]. При ионизации электронным ударом значительная часть ионов образуется в метастабильном состоянии со временем жизни, сопоставимом со временем пролета ионов от источника ионов до приемника ионов. Траектории дочерних ионов зависят от места распада родительских ионов, что приводит к появлению в масс-спектре фоновых линий и непрерывного фона, называемого помехой. На рис. 1 представлен фон метастабильных ионов области легких масс. В его формировании принимают участие в основном остаточные углеводороды.

Уровень фона возрастает более чем в сто раз при анализе гексафторида урана (рис. 2). Масс-спектр на рисунке содержит кроме фона пик ионов фторуглерода с массовым числом 306.

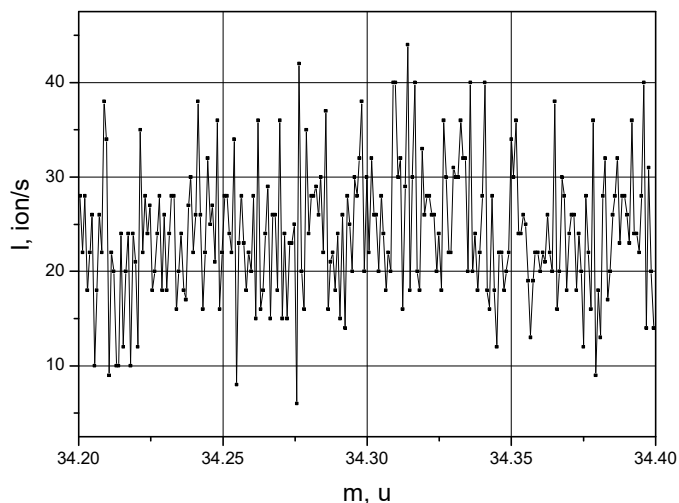


Рис. 1. Фон метастабильных ионов области легких масс

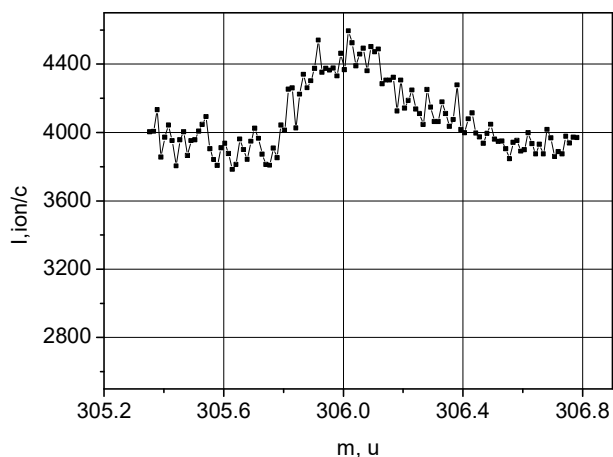


Рис. 2. Фон метастабильных ионов при анализе гексафторида урана

Фон метастабильных ионов снижает предельную чувствительность обнаружения малых примесей (обнаруживаемых сигналов) и может вносить дополнительную погрешность в измерения концентрации малораспространенных изотопов. Разработчики и изготовители масс-спектрометров (Thermo Fisher Scientific) принимают меры к снижению помехи от метастабильных ионов.

Масс-спектр поступает на обработку в виде текстового файла из двух столбцов: первый — масса в атомных единицах массы (u) и второй — интенсивность ионного тока (ion/s).

Суть обработки [2] состоит в разбиении всего масс-спектра на зоны пиков и обработки каждого пика путем аппроксимации его функцией Гаусса по методу наименьших квадратов (МНК). МНК реализован по способу определителей с последовательным приближением параметров к минимуму суммы квадратов отклонений. Функция Гаусса выбрана в следующем виде:

$$Y = A + B \cdot e^{-(1,6651 \cdot R \cdot (X/M - 1))^2},$$

где Y — интенсивность ионного тока, ion/s; X — массовая координата спектра, u; A — фон в месте расположения пика, ion/s; B — высота пика, отсчитанная от уровня фона, ion/s; M — положение центра пика, u; R — безразмерный параметр, определяющий форму пика и равный отношению M к ширине пика на половине высоты.

При обработке предполагается, что мешающая помеха является смесью коррелированного и некоррелированного гауссового процесса.

Масс-спектр дублета ^{21}Ne - ^2HF и кривая его аппроксимации, выполненная с помощью данного метода, двумя гауссовыми кривыми приведена на рис. 3. Однозначность аппроксимации подтверждается существованием интервала сходимости процедуры расчета. Так, например, для начального значения массы ^2HF (20,012 u) этот интервал составляет от -6 до $+8$ mmu. Рассчитанные значения масс (20,9937 u и 21,0119 u) хорошо (в пределах 1 mmu) согласуются с табличными (20,9939 u и 21,0125 u). Кроме того, отношение высот пиков ^{22}Ne и ^{21}Ne с точностью погрешности измерений (13 %) согласуется с табличными данными. Для ^2HF рассчитанная по масс-спектру концентрация дейтерия в водороде составила $(1,44 \pm 9) \cdot 10^{-4}$, что также согласуется с табличным значением $1,5 \cdot 10^{-4}$.

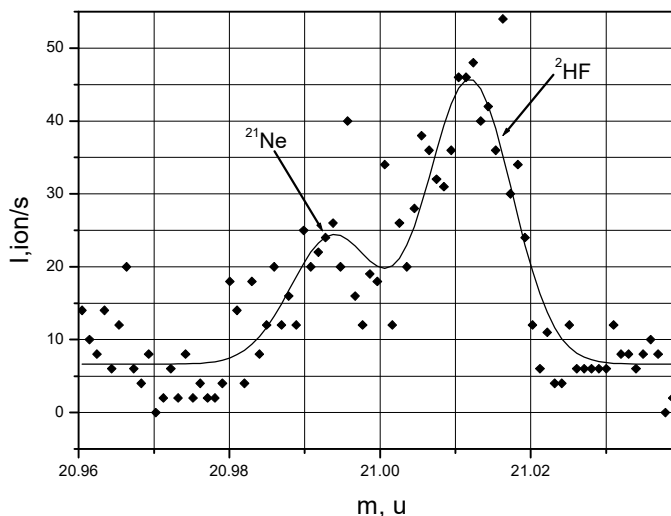


Рис. 3. Масс-спектр дублета ^{21}Ne - ^2HF

Предельные возможности обнаружения сигналов при высоком уровне шума могут быть установлены при эмуляции (моделировании) масс-спектрометрического пика.

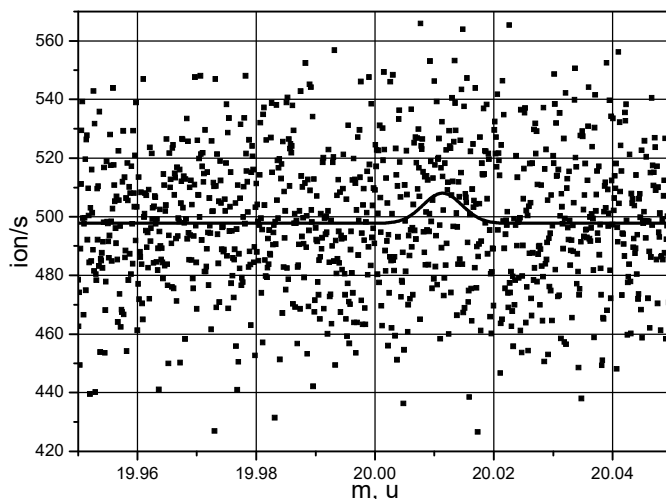


Рис. 4. Результаты обработки эмулированного пика (гауссов шум)

Эмулируемый пик рассчитывался по вышеприведенной формуле со значениями параметров: фон $A = 500$, высота пика $B = 10$ параметр ширины пика $R = 2000$, положение вершины пика $M = 20,013$. Коэффициент $1,6651$ введен для удобства с той целью, чтобы ширина пика на половине высоты была равна M/R , т. е. в нашем случае ширина пика равна $0,01$ u. На рассчитанный пик в каждой точке накладывались шумы с гауссовым распределением и стандартным отклонением \sqrt{Y} . Округление числа ионов до целого числа во избежание появления дополнительных шумов не производится.

Для эмулированного пика отношение шум-сигнал равно 50 и близко для приведенной методики обработки к предельному. Рассчитаны 1001 точка в интервале 19,95–20,05 u. Расчет параметров пика с учетом стандартных отклонений дал результаты, согласующиеся с величинами заложенными в модель:

$$A = 497,735\,937\,900 \pm 0,818\,431\,727;$$

$$B = 10,288\,583\,390 \pm 3,819\,891\,606;$$

$$R = 2586,521\,911 \pm 1134,036\,577;$$

$$M = 20,011\,361\,140 \pm 0,001\,392\,288.$$

Интервал сходимости по начальному значению параметра M составил 20,006–20,018.

Как недостаток приведенной методики обработки масс-спектров можно отметить, что, во-первых, не учитывается неравноточность отдельных отсчетов на гауссовой кривой; во-вторых, учитываются только корреляционные отличия сигнала и помехи. Сущность предлагаемых решений заключается в том, что нужно учитывать не только неравноточность и корреляционные отличия сигнала и помехи, но и амплитудные отличия сигнала и помехи путем учета различий между плотностью распределения смеси сигнала с помехой и плотностью распределения помехи. Как показывают результаты моделирования, можно повысить чувствительность процесса измерения минимум в 3–4 раза по отношению сигнал — помеха, что эквивалентно выигрышу по времени накопления на порядок и более.

Кроме того, следует отметить, что для малых абсолютных значений шума (~ 10 ионов/с) более корректно использовать пуассоновский шум, поскольку для гауссового шума будут появляться отрицательные значения отсчетов.

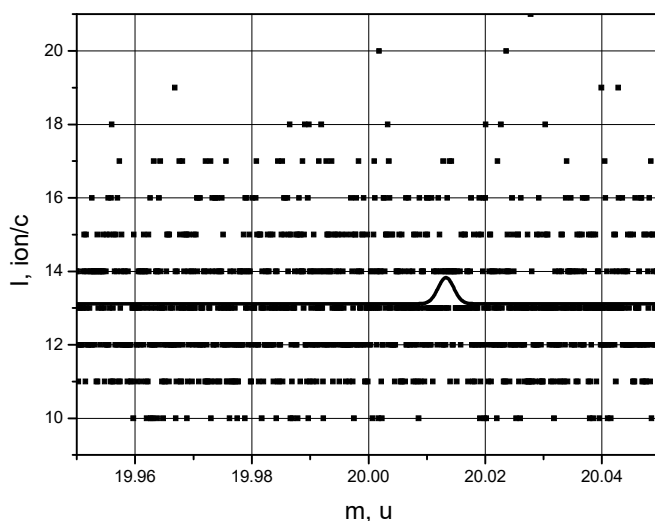


Рис. 5. Результаты обработки эмулированного пика (пуассонов шум)

На рис. 5 приведены результаты обработки эмулированного пика гауссовской формы с параметрами: число измерений 1001 в диапазоне масс 19,95–20,05 u, при фоне 10 высота пика 0,5 положение 20,013 u. Пуассонов шум как и в предыдущем случае имеет стандартное отклонение \sqrt{Y} .

Литература

1. Казгов М. А., Калинин Б. А., Александров О. Е., Волобуев П. В. Влияние метастабильных ионов на формирование масс-спектра магнитного прибора с одинарной фокусировкой // Масс-спектрометрия. 2009. Т. 8, № 1. С. 15–19. [J. Anal. Chem. 2011. V. 66, N 14].
2. Соломеев А. А., Калинин Б. А., Александров Л. М. Программа обработки масс-спектров // Аналитика и контроль. 2003. Т. 7. № 1. С. 35–39.